

09/926287

410 Rec'd PCT/PTO 09 OCT 2001

P21533

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : K. KIMURA et al.

Appl No. : Not Yet Assigned

PCT Branch

I.A. Filed : 07 April 2000

PCT/JP00/02303

For : NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY

**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No.11-100749 filed 08 April 1999. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,  
K. KIMURA et al.

*Leslie J. Paperman* Reg. No. 33,329  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027

October 8, 2001  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1941 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

07.04.00

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

EV

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 4月 8日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第100749号

出 願 人  
Applicant(s):

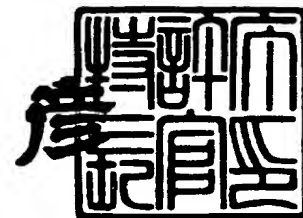
松下電器産業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3034934

【書類名】 特許願

【整理番号】 2206210009

【提出日】 平成11年 4月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/04

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 木村 健治

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 大森 敬介

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 上本 誠一

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080827

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石原 勝

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 011958

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006628

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板をセパレータを介して積層した状態で電解液とともに電池容器内に収容した非水電解液二次電池において、正極材料自体若しくは作製した正極板にコロナ放電処理を施したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 負極材料自体若しくは作製した負極板にもコロナ放電処理を施したことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 セパレータにコロナ放電処理を施したことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、電子機器の小型化、軽量化が急速に進んでおり、その電源としての電池に対しても小型・軽量化と高容量化の要望が高まっている。

【0003】

その要望に対して、負極活物質として金属リチウムあるいはリチウム合金を用いた高エネルギー密度の非水電解液二次電池に大きな期待が寄せられている。しかしながら、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極活物質として用いた場合、充電によってリチウムが樹枝状に析出したり、合金が微細化することにより、サイクル特性が悪かったり、内部短絡が発生するなどの問題があり、その実用化には多くの問題が残されている。

【0004】

そこで、負極活物質として炭素系材料を用い、正極活物質に  $\text{LiCoO}_2$  などのリチウム含有遷移金属酸化物を用いた非水電解液二次電池が各社で実用化され

ている。この非水電解液二次電池は、充電により負極上へのリチウムの析出が発生しないため、良好なサイクル特性が得られており、現在電子機器への搭載が進むなど、非水電解液二次電池の開発が盛んに行われている。

## 【0005】

また、地球環境問題、あるいはエネルギー問題を解決する手段としても、非水電解液二次電池の開発が盛んに行われている。地球環境を良好に保全しつつ電力の安定確保を図っていく方策の一つとして負荷の平準化技術の実用化が望まれているが、一般家庭などで小規模に夜間電力を貯蔵する電池電力貯蔵装置を普及させると、大きな負荷平準化効果が期待できる。また、自動車の排気ガスによる大気汚染や $\text{CO}_2$ による温暖化防止を図るために、動力源の全部又は一部を二次電池によって得るようにした電気自動車の普及も望まれている。このため、家庭用の電池電力貯蔵装置や電気自動車の動力源として、単電池容量が100Ah程度の大型の非水電解液二次電池の開発も行われている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記非水電解液二次電池においては、正極材料に対する電解液の濡れ性が良くないためにリチウムイオンの均一な移動が難しく、正極の分極が大きいことにより充放電特性が悪く、また電解液の注液に長時間を要し、生産効率を向上できないという問題があった。

## 【0007】

なお、セパレータの電解液に対する濡れ性を向上するためにコロナ放電処理を行う技術は公知であり、さらに特開平7-183027号公報には負極板の炭素質材料の電解液との濡れ性を高めるためにコロナ放電処理を行う技術も開示されている。

## 【0008】

本発明は、上記従来の問題点に鑑み、正極材料と電解液の濡れ性を改善して充放電特性を向上し、また注液時間を短くできて生産効率を向上できる非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の非水電解液二次電池は、正極板と負極板をセパレータを介して積層した状態で電解液とともに電池容器内に収容した非水電解液二次電池において、正極材料自体若しくは作製した正極板にコロナ放電処理を施したものであり、コロナ放電処理により正極板の正極材料と電解液との親和力が高まり、リチウムイオンが正極材料表面に容易に到達できるようになり、充放電特性が向上する。特に、単位体積当たりの電池容量を高めるために、正極材料の充填密度を高めると、電解液の濡れ性も低下するために一層効果的である。

## 【0010】

なお、上記公知技術のようにセパレータや負極板に対してコロナ放電処理を行うことによって電解液の濡れ性を高めると、それぞれの意図された作用効果は得られる。しかし、特に高率の充放電時において、正極の分極は負極のそれに対して著しく大きく、正極板に対するコロナ放電処理により電解液の濡れ性を向上することによる充放電特性の向上効果は特に顕著である。また、層状の負極材料に比して粒子の小さい正極材料の電解液に対する濡れ性をコロナ放電処理によって向上することにより、注液時間の短縮効果も大きく、生産効率を格段に向上することができる。

## 【0011】

また、負極材料自体若しくは作製した負極板にもコロナ放電処理を施し、またセパレータにコロナ放電処理を施すと、それらに対する電解液の濡れ性が向上するので極板群全体の濡れ性が向上し、600mAh程度の比較的小型の二次電池はもちろん、特に数十～数百Ah程度の非水電解液二次電池において電池サイズ的大型化に伴い極板面積が増大するため注液時間の短縮効果がより一層大きく、生産効率を向上できる。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態の非水電解液二次電池について、図1～図4を参照して説明する。

## 【0013】



図1において、1は正極板、2は負極板で、微多孔ポリエチレンフィルムから成るセパレータ3を介して互いに対向された状態で渦巻き状に巻回されて電極群が構成され、この電極群が電解液とともに電池容器4内に収納配置されている。電池容器4は負極端子となる円筒容器状の電池缶5と正極端子となる電池蓋6にて構成され、電池缶5の上端開口部内周と電池蓋6の外周との間に介装された絶縁パッキン7にて相互に絶縁されるとともに電池容器4が密閉されている。なお、電極群と電池缶5の内周との間にもセパレータ3は介装されている。

## 【0014】

正極板1は、正極集電体1bの両面に正極材料1aを塗工して構成されるとともに、その正極集電体1bの一側部（図示例では上側部）が正極材料1aの塗工部より突出されている。また、負極板2は、負極集電体2bの両面に負極材料2aを塗工して構成されるとともに、その負極集電体2bの他側部（図示例では下側部）が負極材料2aの塗工部より突出されている。セパレータ3は正極板1及び負極板2の塗工部の両側縁よりも外側に突出されている。そして、正極集電体1bには正極集電板8が接合され、負極集電体2bには負極集電板9が接合されている。これら正極集電板8及び負極集電板9はそれぞれ電池蓋6と電池缶5に接続されている。

## 【0015】

正極板1、負極板2について図2を参照して詳細に説明すると、正極集電体1bはアルミ箔などから成り、その両面に正極活物質と結着剤を含む正極材料1aを塗工して正極板1が構成されており、その正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、若しくはこれらCo、Mn、Niの一部を他の遷移金属で置換したもの、あるいはそれ以外のリチウム含有遷移金属酸化物が用いられる。特に、地球上に豊富に存在し、低価格である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのMn系リチウム含有遷移金属酸化物が適している。

## 【0016】

負極集電体2bは銅箔などから成り、その両面に負極活物質と結着剤を含む負極材料2aを塗工して負極板2が構成されており、その負極活物質としては、グラファイト、石油コークス類、炭素繊維、有機高分子焼成物などの炭素質材料を

用いるか、リチウムを吸蔵、放出可能な金属、あるいは酸化物、若しくはこれらの複合化材料が用いられる。

【0017】

また、電解液は、溶質として6フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) などのリチウム塩、溶媒としてエチレンカーボネイト (EC)、プロピレンカーボネイト (PC)、ジエチレンカーボネイト (DEC)、エチレンメチルカーボネイト (EMC) などの非水溶媒単独、若しくはそれらの混合溶媒を用い、この溶媒に溶質を  $0.5 \text{ mol/dm}^3 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$  の濃度に溶解したものが使用される。一方、セパレータでは、ポリオレフィン系の微多孔フィルムであれば適用することができる。

【0018】

具体例を示すと、正極板1は、電解二酸化マンガン ( $\text{EMD} : \text{MnO}_2$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを  $\text{Li}/\text{Mn} = 1/2$  となるように混合し、 $800^\circ\text{C}$  で20時間大気中で焼成して製造した正極活物質の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と、導電剤のアセチレンブラックと、結着剤のポリフッ化ビニリデンとを、それぞれ重量比で92:3:5の割合で混合したものを正極材料1aとした。なお、正極材料1aをペースト状に混練するために結着剤としてのポリフッ化ビニリデンはNメチルピロリドンディスパーション液を用いた。上記混合比率は固形分としての割合である。この正極材料ペーストを、厚み  $20 \mu\text{m}$  のアルミ箔から成る正極集電体1bの両面に一側縁部に幅  $10 \text{ mm}$  の非塗工部を残した状態で塗工し、正極材料層を形成した。正極材料層の両膜厚は同じで、塗工、乾燥後の両膜厚の和は  $280 \mu\text{m}$  で、正極板1の厚さを  $300 \mu\text{m}$  とした。その後、正極板1の厚みが  $200 \mu\text{m}$  になるように直径  $300 \text{ mm}$  のプレスロールにより圧縮成形した。このとき、正極材料密度は  $3.0 \text{ g/cm}^3$  であった。

【0019】

負極板2は、人造黒鉛と結着剤のスチレンブタジエンゴム (SBR) とを重量比97:3の割合で混合したものを負極材料2aとした。なお、負極材料2aをペースト状に混練するために結着剤としてのスチレンブタジエンゴムは水溶性の

デイスパージョン液を用いた。上記混合比率は固形分としての割合である。この負極合剤ペーストを厚み  $14\ \mu\text{m}$  の銅箔から成る負極集電体 2b の両面に一側縁部に幅  $10\ \text{mm}$  の非塗工部を残した状態で塗工し、負極材料層を形成した。その後、負極板 2 の厚みが  $170\ \mu\text{m}$  になるように直径  $300\ \text{mm}$  のプレスロールにより圧縮成形した。このとき、負極材料密度は  $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3$  であった。

#### 【0020】

電解液は、エチレンカーボネイト (EC) とジエチレンカーボネイト (DEC) を体積比 1 : 1 の配合比で混合した混合溶媒に、溶質として 6 フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を  $1\ \text{mol}/\text{dm}^3$  の濃度に溶解したものをを用いた。

#### 【0021】

上記正極板 1 を作製した後、又は作製前の正極材料 1a に対してコロナ放電処理を施した。コロナ放電処理に当たっては、図 4 に示すように、正極板 1 をアース電極板 11 上に配置し、その上に  $1\sim 2\ \text{mm}$  の間隔をあけて高圧プローブ 12 の電極 13 を位置させた状態で、高圧プローブ 12 に高圧電源 14 にて  $6000\ \text{V}\sim 10000\ \text{V}$ 、好適には  $8000\ \text{V}$  程度の電圧を印加してコロナ放電を発生させ、正極板 1 を  $1\ \text{m}/\text{min}$  程度の処理速度で移動させてコロナ放電処理を行う。これにより、正極材料 1a のほぼ全表面に極性基が作られ、正極材料 1a の全体の電解液に対する濡れ性が向上する。

#### 【0022】

以上の構成の非水電解液二次電池によれば、コロナ放電処理により正極板 1 の正極材料 1a と電解液との親和力が高まり、リチウムイオンが正極材料 1a 表面に容易に到達できるようになり、充放電特性が向上する。ここで、負極板 2 やセパレータ 3 に対してもコロナ放電処理を行うと、それぞれ電解液の濡れ性が高まって充放電特性の向上効果が得られるが、特に正極板 1 に対するコロナ放電処理により電解液の濡れ性を向上することによる充放電特性の向上効果は特に顕著である。これは、図 3 に示すように、層状で粒子の大きい負極材料 2a に比して正極材料 1a は粒子が小さいため、一般にその表面全体に対してリチウムイオン  $\text{Li}^+$  が到達し難いが、コロナ放電処理によって電解液との親和力が高まることにより、リチウムイオン  $\text{Li}^+$  が容易に到達できるようになり、充放電特性を顕著に向上

させることができる。また、単位体積当たりの電池容量を高めるために正極材料 1 a の充填密度を高めた場合には、電解液の濡れ性も低下するため、コロナ放電処理は一層効果的である。

#### 【0023】

また、層状の負極材料 2 a に対して粒子の小さい正極材料 1 a の電解液に対する濡れ性が向上することにより、注液時間の短縮効果も大きく、生産効率を格段に向上することができる。

#### 【0024】

また、負極材料 2 a 自体若しくは作製した負極板 2 にもコロナ放電処理を施し、またセパレータ 3 にもコロナ放電処理を施すと、それらに対する電解液の濡れ性が向上するので二次電池全体の濡れ性が向上し、注液時間を短縮できて生産効率を向上できる。

#### 【0025】

次に、単三サイズの 600 mA h の円筒型二次電池において、その正極板 1 に 8000 V、1 m/min の処理速度で上記のようなコロナ放電処理を行った実施例と、コロナ放電処理を行わなかった比較例について説明する。

#### 【0026】

実施例 1：作製後の正極板 1 のみをコロナ放電処理

実施例 2：正極材料 1 a のみをコロナ放電処理

実施例 3：正極板 1、負極板 2、セパレータ 3 の全てにコロナ放電処理

比較例 1：コロナ放電処理無し

比較例 2：負極板 2 のみをコロナ放電処理

比較例 3：セパレータのみをコロナ放電処理。

#### 【0027】

上記各二次電池について、製造工程における注液時間と、1 C 放電を行った時の放電容量を測定した。比較例 1 の場合を 100 とした時のそれらの値は次の通りである。

#### 【0028】

注液時間	放電容量

実施例1	50	120
実施例2	50	120
実施例3	30	125
比較例1	100	100
比較例2	65	103
比較例3	60	105

この結果から明らかなように、正極板1又はその正極材料1aにコロナ放電処理を施すことにより、全く施さないものに比して注液時間を半分に、放電容量を2割増しとすることができた。

#### 【0029】

上記実施形態では、例えば600mAhの単三サイズのような比較的小型の二次電池の例を示したが、本発明は図5に示すような電池容量が100Ahのような大型の二次電池にも適用できる。

#### 【0030】

図5において、21は正極板、22は負極板で、ポリエチレン製の微多孔フィルムから成るセパレータ23を介して互いに対向された状態で、アルミパイプから成る円筒芯体24の外周に渦巻き状に巻回され、ステンレスパイプ製の外筒体25内に挿入され、電解液とともに収納配置されている。外筒体25の両端はステンレス製の封口板26をレーザー溶接して密閉閉鎖され、円筒型外容器27が構成されている。封口板26、26の中心部にはそれぞれを絶縁体29を介して正極端子又は負極端子としての極柱28が貫通させて装着されている。30は絶縁体29の外面上に配置した座金、31は極柱28を封口板26に固定するクランプリングである。また、円筒芯体24の両端は、絶縁材から成る絶縁キャップ32を介して極柱28の軸方向内側端面に形成された受口凹部28aに嵌合固定され、極柱28を介して円筒型外容器27にて支持されている。

#### 【0031】

正極板21の一側縁部及び負極板22の他側縁部からはそれぞれ適当間隔おきにリード33が延出されている。これらリード33は正極板21及び負極板22を円筒芯体24に巻回した状態で、その直径方向の2箇所位置するように配設

され、それぞれ極柱 28 の円筒型外容器 27 内の接続軸部 34 外周に形成されたリード接合面 35 に超音波接合されている。

#### 【0032】

この実施形態の二次電池においても、上記実施形態と同様に少なくとも正極板 21 に対してコロナ放電処理を行うことにより同様の効果を奏する。特に、正極板 21、負極板 22、及びセパレータ 23 の全てにコロナ放電処理を行うと、コロナ放電処理を行わない場合には注液に 72 時間要していたのに対して、注液時間を 24 時間に短縮することができた。これまでは、全て円筒型の非水電解液二次電池における実施例について記述したが、円筒型以外の電池形状においても同様の作用効果を得ることができる。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

本発明の非水電解液二次電池によれば、以上の説明から明らかなように、正極材料自体若しくは作製した正極板にコロナ放電処理を施したので、正極板の正極材料と電解液との親和力が高まり、リチウムイオンの移動が容易、かつ均一にできるようになって充放電特性が向上し、特に単位体積当たりの電池容量を高めるために正極材料の充填密度を高めた場合には一層効果的である。正極材料の電解液に対する濡れ性が向上することにより、注液時間の短縮効果も大きく、生産効率を格段に向上することができる。

#### 【0034】

また、負極材料自体若しくは作製した負極板にもコロナ放電処理を施し、またセパレータにコロナ放電処理を施すと、それらに対する電解液の濡れ性が向上するので二次電池全体の濡れ性が向上し、注液時間を短縮できて生産効率を向上できる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の非水電解液二次電池の一実施形態の縦断面図である。

##### 【図 2】

同実施形態における正極板と負極板とセパレータの詳細断面図である。

【図 3】

正極材料と負極材料及び充放電時のリチウムイオンの移動を模式的に示した説明図である。

【図 4】

コロナ放電処理状態の平面図である。

【図 5】

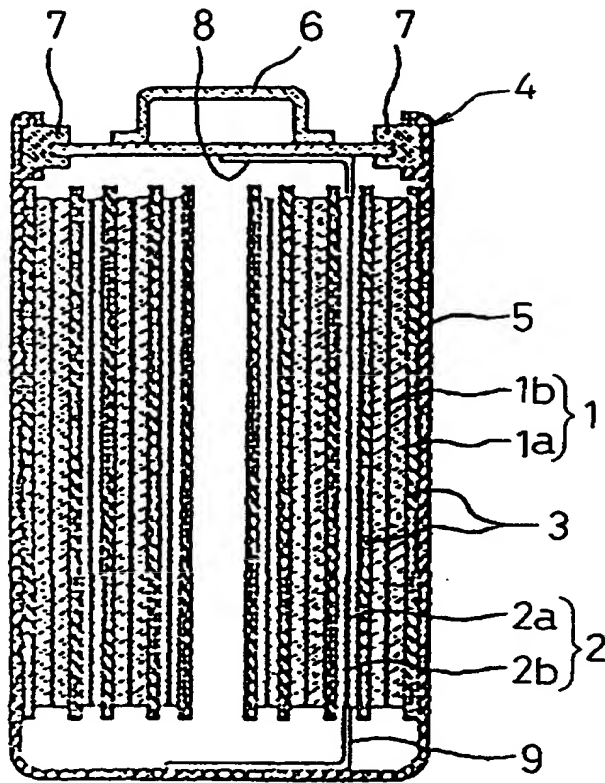
本発明の非水電解液二次電池の他の実施形態の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極板
- 1 a 正極材料
- 2 負極板
- 2 a 負極材料
- 3 セパレータ
- 4 電池容器

【書類名】 図面

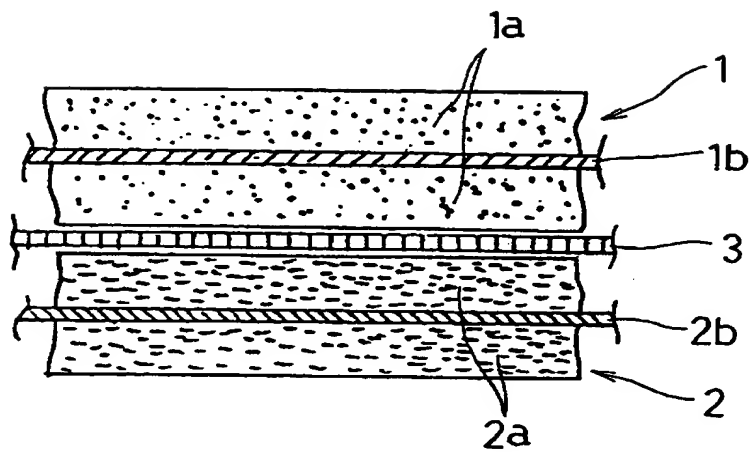
【図 1】



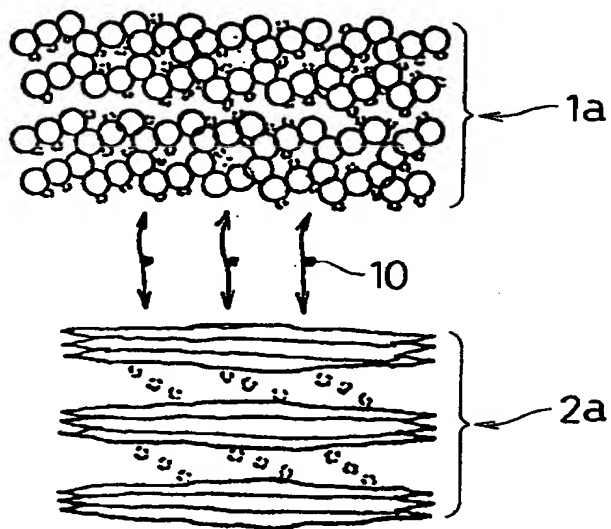
- 1...正極板
- 1a...正極材料
- 2...負極板
- 2a...負極材料
- 3...セパレータ
- 4...電池容器



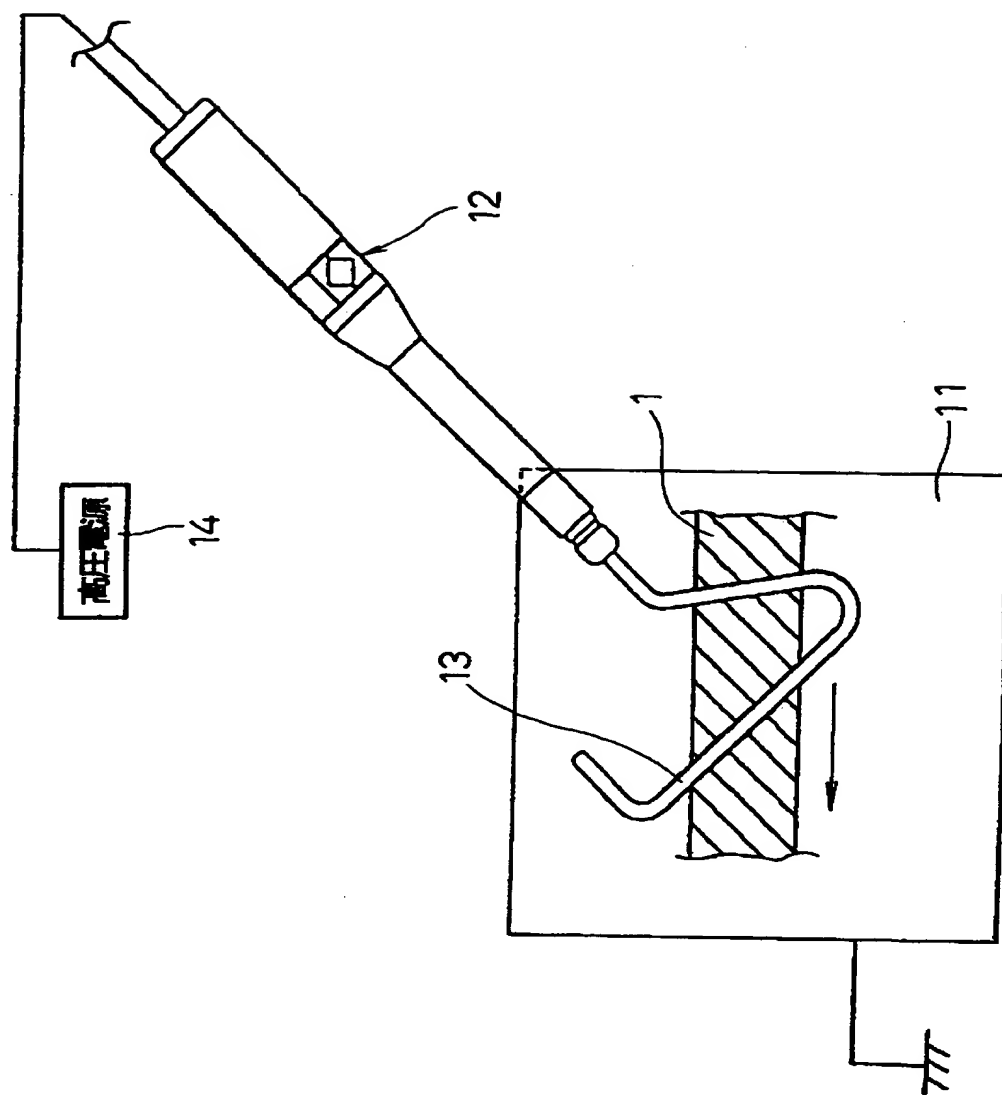
【図 2】



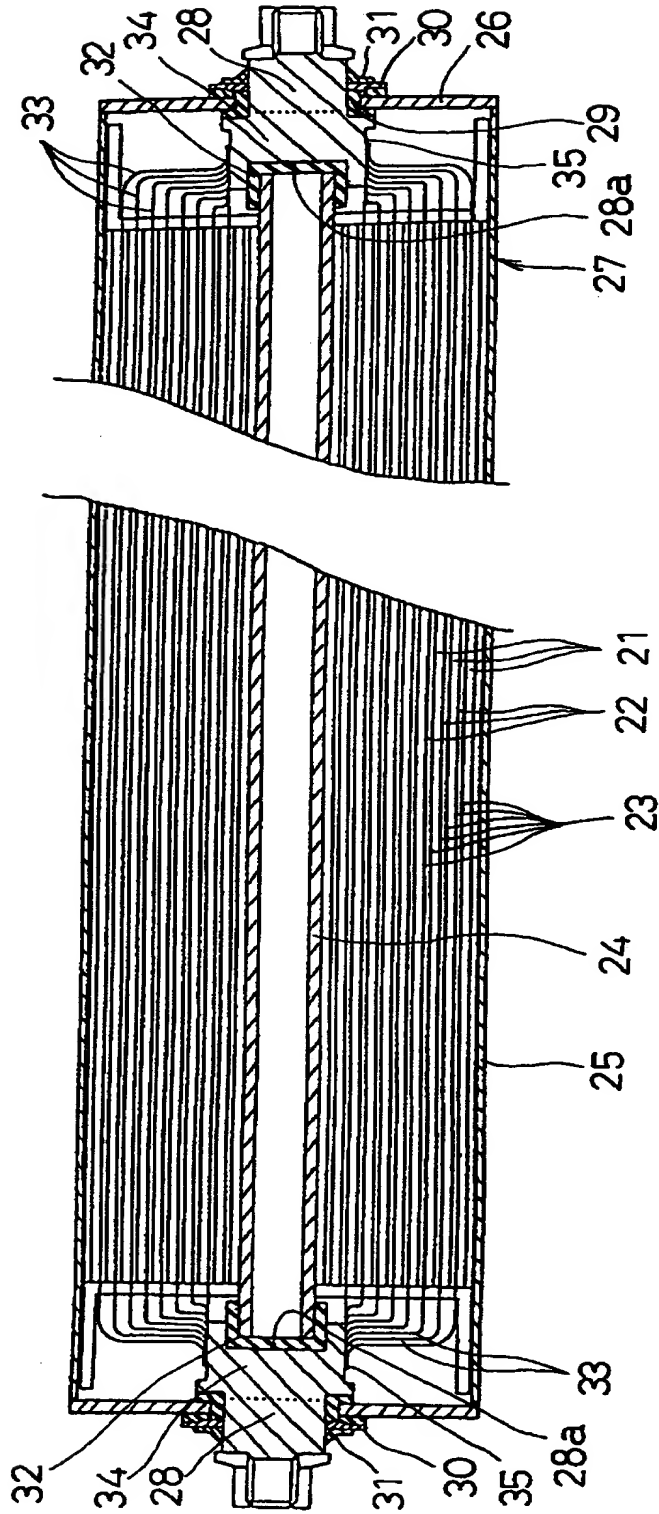
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極材料と電解液の濡れ性を改善して充放電特性を向上し、また注液時間を短くできて生産効率を向上できる非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板 1 と負極板 2 をセパレータ 3 を介して積層した状態で電解液とともに電池容器 4 内に収容した非水電解液二次電池において、正極材料 1 a 自体若しくは作製した正極板 1 にコロナ放電処理を施し、コロナ放電処理にて正極板 1 の正極材料 1 a と電解液との親和力を高め、注液時間を短縮し、またリチウムイオンが正極材料 1 a 表面に容易に到達できるようにし、充放電特性を向上した。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**